



(11)Publication number: 06-128441

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(21)Application number : 04-304817

(71)Applicant : THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD

(22)Date of filing : 16.10.1992

(72)Inventor : TOMITA MUNETOSHI, NOMA SHINJI

(54) VINYL ALCOHOL RESIN MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a molded product composed of polyvinyl alcohol each having a specific weight-average degree of polymerization and a specific average degree of hydrolysis at a specific ratio, having excellent moldability, brittle resistance at low temperature, flexibility, impact strength and aging stability and useful for film, etc.

CONSTITUTION: The molded product is composed of a polyvinyl alcohol (A) having a weight-average degree of polymerization of 300-2,000 and an average degree of hydrolysis of $\geq 70\%$ by mole, and a polyvinyl alcohol (B) having a weight-average degree of polymerization of 30-2,000 and an average degree of hydrolysis of $\leq 55\%$ by mole, wherein a weight ratio (A/B) is 99/1 to 20/80. Oxyalkylene group containing polyvinyl alcohol is preferable as the polyvinyl alcohol (A).

[Claim(s)]

[Claim 1] A vinyl alcohol resin-molding product comprising: a polyvinyl alcohol (A) having a weight average degree of polymerization of 300-2000 and a degree of hydrolysis of not less than 70 % by mole; and a vinyl alcohol oligomer (B) having a weight average degree of polymerization of 30-2000 and a degree of hydrolysis of not more than 55 % by mole, wherein blending ratios of the polyvinyl alcohol (A) / the vinyl alcohol oligomer (B) is 99/1-20/80 in a weight ratio.

[Claim 2] The vinyl alcohol resin-molding product according to claim 1, wherein the polyvinyl alcohol (A) is an oxyalkylene group containing polyvinyl alcohol.

Translation-in-part of [Detail Description]:

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

A casting method for forming a polyvinyl alcohol by using a lot of water has

following disadvantages: film production speed being slow, a drying process and a dryer being required, the shape of a formed product being restricted to a film, etc. A method of carrying out melting extrusion in a moisture state also has disadvantage that the drying after shaping takes a long time. Then, the method of fabricating by extrusion molding or injection molding is desired, without using water substantially. The method of blending a lot of plasticizers to a polyvinyl alcohol and carrying out melt extruding has following disadvantages: emitting smoke at the time of shaping, blended plasticizer bleeding out to the surface of a molded product and causing sticking, flexibility being changed, or causing poor adhesion to other substrates when laminating.

[0009]

Although a polyvinyl alcohol containing selected oxyalkylene unit has flexibility and a plasticizer may be omissible as shown in JP3-203932A, following problems were left unsolved such as: further improvement of melt molding nature being required and flexibility and brittle resistance at low temperature being insufficient in a cold district. The purpose of this invention is to supply a vinyl alcohol molding product having brittle resistance at low temperature, flexibility, impact strength and durability of keeping those characteristics without using ordinary plasticizers, such as water and polyhydric alcohol when forming films.

[0021]

[Result]

If the above-mentioned resin composition is used, a smooth molding operation becomes possible without using the usual plasticizers, such as water and polyhydric alcohol, and a vinyl alcohol molding product having good brittle resistance at low temperature, flexibility, impact strength, and durability of keeping those characteristics is obtained. The obtained molded product has water solubility, and also it has characteristics, such as a flavor retaining property, oil resistance, antistatic property, oxygen shielding property, thermal insulation, etc. based on a vinyl alcohol unit. A molded product can also be water-resistant, if a cross linking agent is blended at the time of forming or heating, and if the obtained molded product is heat-treated or treated by cross linking agent.

[0034]

Comparative example 1:

Polymer (A) - Polyvinyl alcohol used in Example 1,

Plasticizer - glycerin,

Blending ratio of the polymer (A) / plasticizer is 85 / 15 by a weight ratio.

Comparative-example 2:

Polymer (A) - Same as the comparative example 1,

Plasticizer -the polyethylene glycol of molecular weight 2000,

Blending ratio of the polymer (A) / plasticizer is 80 / 20 by a weight ratio.

Comparative-example 3:

Polymer (A) - Polyvinyl alcohol used in Example 1,

Plasticizer is not used.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128441

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L G T	6904-4 J		
C 0 8 J 5/00	C E X	7016-4 F		
5/18	C E X	9267-4 F		
// C 0 8 F 216/14	M K Y	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-304817

(22)出願日 平成4年(1992)10月16日

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72)発明者 富田 宗利

箕面市稲6丁目14番25号

(72)発明者 野馬 信司

枚方市香里ヶ丘8-31-1

(54)【発明の名称】 ビニルアルコール系樹脂成形物

(57)【要約】

【目的】 水や多価アルコール等の通常の可塑剤を用いなくても円滑な成形加工が可能で、しかも低温脆化防止性、柔軟性、衝撃強度等の性質およびそれらの性質の経時安定性がすぐれたビニルアルコール系樹脂成形物を提供することを目的とする。

【構成】 重量平均重合度300~2000でかつ平均ケン化度70モル%以上のビニルアルコール系ポリマー(A)と、重量平均重合度30~2000でかつケン化度55モル%以下のビニルアルコール系ポリマー(B)との組成物からなり、かつビニルアルコール系ポリマー(A)とビニルアルコール系ポリマー(B)との配合割合が重量比で99:1~20:80であるビニルアルコール系樹脂成形物である。ビニルアルコール系ポリマー(A)は、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーであることが特に好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均重合度300～2000でかつ平均ケン化度70モル%以上のビニルアルコール系ポリマー（A）と、重量平均重合度30～2000でかつケン化度55モル%以下のビニルアルコールポリマー（B）との組成物からなり、かつビニルアルコール系ポリマー（A）とビニルアルコール系ポリマー（B）との配合割合が重量比で99：1～20：80であるビニルアルコール系樹脂成形物。

【請求項2】 ビニルアルコール系ポリマー（A）が、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーである請求項1記載のビニルアルコール系樹脂成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、成形加工性が良好で、かつ低温脆化防止性、柔軟性、衝撃強度等の性質およびそれらの性質の経時安定性がすぐれたビニルアルコール系樹脂成形物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

【ポリビニルアルコール】ポリビニルアルコールの成形物、例えばフィルムは、保香性、透明性、耐油性、帯電防止性、酸素遮断性、保温性などの性質がすぐれており、また親水性、水溶解性ないしは水分散性を有するので、通常の疎水性重合体のフィルムには適さない用途にも用いることができる。ポリビニルアルコールからフィルムを得る方法としては、通常、該重合体を水に溶解して流延する方法が採用される。この場合、得られたフィルムは高温条件下では柔軟であるが、低温条件下では柔軟性が損なわれるという性質を有するので、低温条件下でも柔軟性を保つために流延成形時にグリセリン等の可塑剤を配合することが行われる。

【0003】ポリビニルアルコールからフィルムやその他の成形物を得る方法として、該重合体を含水状態で溶融押出する方法も知られている。この場合も、得られる成形物の柔軟性を保つために可塑剤を併用することが多い。ポリビニルアルコールを実質的に無水の条件下で溶融押出することも試みられてはいるが、ポリビニルアルコールは軟化点が高い上、その軟化点が熱分解温度に近いので、ポリビニルアルコール単独での溶融押出は困難である。そこで、ポリビニルアルコールを溶融成形する際には、グリセリン等の可塑剤を多量に配合して押出成形に供することが行われる。尚、ポリビニルアルコールの射出成形は一般的には行われていない。

【0004】【オキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール】ポリビニルアルコールは、酢酸ビニルを重合した後、ケン化することにより製造されるが、重合に際しモノマーを併用することによって「共重合変性」ポリビニルアルコールを得ることができる。また、ポリビニルアルコールのOH基に他の化合物を反応させることに

より、ポリビニルアルコールを「後変性」することもできる。これらの変性ポリビニルアルコールは、上述の如きポリビニルアルコールの性質を本質的に有しながらも、導入した変性基に基づく性質が付加される。

【0005】このような変性ポリビニルアルコールの一つとして、オキシアルキレン単位を導入したビニルアルコール系重合体が知られており、例えば次のような種々の内外国出願がなされている。例えば、米国特許第1971662号明細書、同第2844570号明細書、同2990398号明細書には、ポリビニルアルコールにエチレンオキサイドを付加反応させたオキシエチレン基含有ポリビニルアルコールが示されている。米国特許第3033841号明細書、同第4369281号明細書には、ポリアルキレングリコール共存下に酢酸ビニルをグラフト重合させた重合物をケン化したオキシアルキレン基含有ポリビニルアルコールが示されている。米国特許第4618648号明細書、同第4675360号明細書にはビニルアルコールとポリ（アルキレンオキシ）アクリレートとの共重合体が示されており、この共重合体は射出成形、押出成形が可能で得られた成形物は水溶性と柔軟性を有することも示されている。

【0006】特開昭59-1655408号公報には、オキシアルキレン基を含有する不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化した変性ポリビニルアルコールが示されている。該公報には用途として多種のものが列挙されており、用途の一例として成形物も挙げられているが、その成形方法については開示がない。特開平1-158016号公報には、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系重合体フィルムからなる耐水性柔軟フィルムが示されている。該公報には、「製膜は、該重合体の水溶液を流延する方法、含水条件下に加熱押出する方法、溶融押出する方法などが採用される。」としてあるが、実施例は全て流延法にかかるものであり、溶融押出する方法については（含水条件下に加熱押出する方法についても）、この一言の記載があるのみである。

【0007】本出願人の出願にかかる特開平3-203932号公報には、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール共重合体を実質的に無水の条件下で溶融成形する方法が示されている。該公報には、実質的に可塑剤を用いないで成形すること、成形方法としては押出成形法や射出成形法が採用できることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ビニルアルコール系重合体の成形にあたり多量の水を使用する流延法は、製膜速度が遅いこと、乾燥工程および乾燥装置を要すること、成形物の形状がフィルムに限られることなどの点で工業的には不利である。含水状態で溶融押出する方法も、成形後の乾燥に長時間を要するという不利がある。そこで、実質的に水を用いることなく押出成形や射出成形により成形する方法が望まれる。ビニルアルコール系

重合体に多量の可塑剤を配合して溶融押出する方法は、成形時に発煙を生ずること、配合した可塑剤が経時的に成形物表面にブリードアウトしてべたつきを生じたり、柔軟性が変化したりすること、他の基材とラミネートするときには接着不良の原因となることなどの問題点がある。

【0009】この点、オキシアルキレン単位を導入したビニルアルコール系重合体は、特開平3-203932号公報に示したように特定の組成のものを選択使用すれば、それ自体が柔軟性を有するので、可塑剤の配合を省略することができるという利点があるが、溶融成形性をさらに改善することが望まれること、寒冷地における使用では柔軟性や低温脆化防止性が不足することがあることなどの解決課題を有している。本発明は、このような背景下において、水や多価アルコール等の通常の可塑剤を用いなくとも円滑な成形加工が可能で、しかも低温脆化防止性、柔軟性、衝撃強度等の性質およびそれらの性質の経時安定性がすぐれたビニルアルコール系樹脂成形物を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のビニルアルコール系樹脂成形物は、重量平均重合度300~2000でかつ平均ケン化度70モル%以上のビニルアルコール系ポリマー(A)と、重量平均重合度30~2000でかつケン化度55モル%以下のビニルアルコールポリマー(B)との組成物からなり、かつビニルアルコール系ポリマー(A)とビニルアルコール系ポリマー(B)との配合割合が重量比で99:1~20:80であることを特徴とするものである。この場合、上記ビニルアルコール系ポリマー(A)がオキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーであることが特に望ましい。以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】〔ビニルアルコール系ポリマー(A)〕ビニルアルコール系ポリマー(A)としては、ポリビニルアルコール(酢酸ビニルのホモポリマーのケン化物)、共重合変性ポリビニルアルコール(酢酸ビニルと他のモノマー(短鎖 α -オレフィン、長鎖 α -オレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸またはそのエステル・無水物・塩・ニトリル・アミド、エチレン性不飽和スルホン酸またはその塩、酢酸ビニル以外のビニルエステル、アルキルビニルエーテル、アリルエーテル、メタアリルエーテル、スチレン系モノマー、塩化ビニルなど)との共重合体のケン化物)、後変性ポリビニルアルコール(上記ポリビニルアルコールや共重合変性ポリビニルアルコールをウレタン化、エステル化、エーテル化等したもの)などのうち、重量平均重合度が300~2000のものが用いられる。酢酸ビニル単位のケン化度は70モル%以上、殊に75モル%以上であることが望ましい。

【0012】尚、本発明における重量平均重合度とはポリビニルアルコールを再アセチル化して得られたポリ酢

酸ビニルのゲルパーミュエーションクロマトグラフィ(GPC)による測定から重量平均分子量/平均単位分子量より求められる。測定は、

(機器)

RI検出器:MODEL RI-2(日本分析工業(株)社製)

GPCカラム:KF-80M(Shodex社製)

(条件)

キャリアー溶媒:テトラヒドロフラン

カラム温度:35℃

なる条件で行う。

【0013】これらの中では、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーが特に好適である。このようなオキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーは、典型的には、酢酸ビニルと、ポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシプロピレン(メタ)アリルエーテルなどのポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテルとを共重合し、ついでケン化することにより得られる。この場合、ポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテルの共重合割合は0.1~20モル%(殊に0.1~5モル%)、ポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテルにおけるポリオキシアルキレンの付加モル数は1~300(殊に3~50)、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合が3~40重量%であることが好ましい。このことは、共重合体におけるオキシアルキレン単位の局在-非局在の程度およびオキシアルキレン単位の長さに最適範囲があることを示している。

【0014】オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーにおける酢酸ビニル単位のケン化度は70モル%以上、殊に80モル%以上であることが好ましい。なお、共重合成分としてポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテル以外の成分、例えば α -オレフィン(エチレン、プロピレン、長鎖 α -オレフィン等)、エチレン性不飽和カルボン酸系モノマー(アクリレート、メタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、ビニルエーテル等を30モル%以下程度であれば含有していてもよい。

【0015】この様な共重合組成において、オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーにあっては、ビニルアルコール系ポリマーの本来有する親水性、保水性、耐油性、帯電防止性、酸素遮断性、保温性等の性質が保たれ、かつ溶融成形性、機械的性質が保たれる。オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーを得るときの重合方法としては通常溶液重合法が採用され、場合により懸濁重合法、エマルジョン重合法などを採用することもできる。ケン化反応としては、アルカリケン化法、酸ケン化法などが採用される。

【0016】オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーは、上記のほか、酢酸ビニルと、ポリオキシ

10

20

30

40

50

エチレン (メタ) アクリレート、ポリオキシプロピレン (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレン (メタ) アクリルアミド、ポリオキシプロピレン (メタ) アクリルアミド、ポリオキシエチレン (1- (メタ) アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル) エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテルなどを共重合し、ついでケン化することによっても得ることができる。オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーは、そのほか、ポリビニルアルコールに対するアルキレンオキシドの反応、あるいは

【0017】〔ビニルアルコール系ポリマー (B)〕ビニルアルコール系ポリマー (B) としては、ポリビニルアルコール (酢酸ビニルのホモポリマーのケン化物)、共重合変性ポリビニルアルコール (酢酸ビニルと他のモノマー (短鎖 α -オレフィン、長鎖 α -オレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸またはそのエステル・無水物・塩・ニトリル・アミド、エチレン性不飽和スルホン酸またはその塩、酢酸ビニル以外のビニルエステル、アルキルビニルエーテル、アリルエーテル、メタアリルエーテル、スチレン系モノマー、塩化ビニルなど) との共重合体のケン化物)、後変性ポリビニルアルコール (上記ポリビニルアルコールや共重合変性ポリビニルアルコールをウレタン化、エステル化、エーテル化等したもの) などのうち、重量平均重合度が300~2000、好ましくは50~600で、かつケン化度は55モル%以下、好ましくは50~3モル%以下のものが用いられる。

【0018】このようなビニルアルコール系ポリマー (B) の重合方法は特に制限はなく、熔融重合法、懸濁重合法、エマルジョン重合法等任意の方法が採用され、ついで重合物を常法によりケン化することにより得られる。ビニルアルコール系ポリマー (B) の重量平均重合度が30未満のものは製造が容易ではない上、成形物の強度、耐溶剤性などの物性を下げることとなり、重量平均重合度が2000を越えるものは熔融粘度が高く、加工が困難であり、低温脆化防止性、柔軟性などの改良効果が不足する。

【0019】〔配合割合〕上記のビニルアルコール系ポリマー (A) とビニルアルコール系ポリマー (B) との配合割合は、重量比で99:1~20:80、好ましくは95:5~50:50の範囲から選択される。ビニルアルコール系ポリマー (B) の過少は低温脆化防止性、柔軟性などの改良効果を欠き、ビニルアルコール系ポリマー (A) の過少は成形物の機械的特性を損なう。

【0020】〔成形方法〕上記のビニルアルコール系樹脂組成物は、水や多価アルコール等の可塑剤を用いなくとも円滑に熔融成形することができる。熔融成形に際し

ては、充填剤、着色剤、安定剤をはじめ、種々の添加剤を配合することができる。また本発明の趣旨を損なわない範囲で他のポリマーを配合することもでき、あるいは逆に他のポリマーに上記のビニルアルコール系樹脂組成物を配合することもできる。熔融成形法としては、射出成形法、押出成形法、トランスファー成形法などがあげられる。なお押出成形には、ブロー成形、インフレーション成形、共押出成形、エクストルージョンコーティング、溶融紡糸なども含まれる。射出条件としては、例えば、シリンダー温度150~250℃程度、金型温度30~100℃程度、射出圧力500~2000 kg/cm² 程度の条件が採用される。押出成形条件としては、例えばダイ温度を150~250℃程度に設定し、スクリュウ圧縮部温度を吐出部温度より5~30℃高い温度に設定して行うことが望ましい。

【0021】

【作用】上記樹脂組成物を用いれば、水や多価アルコール等の通常の可塑剤を用いなくとも円滑な成形加工が可能となり、しかも低温脆化防止性、柔軟性、衝撃強度等の性質およびそれらの性質の経時安定性がすぐれたビニルアルコール系樹脂成形物を得ることができる。得られた成形物は、水溶性を有する上、ビニルアルコール単位に基づく保水性、耐油性、帯電防止性、酸素遮断性、保温性等の性質も保有している。なお、成形時に架橋剤を配合したり、得られた成形物を熱処理や架橋剤処理に供すれば、成形物を耐水化することもできる。

【0022】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に説明する。
〔成形物の製造〕

30 実施例1

オキシエチレンの付加モル数が平均8のポリオキシエチレンモノアリルエーテルと酢酸ビニルとをメタノール中でアゾビスイソプロチロニトリルの存在下に共重合し、ついで残存モノマーを追い出した後、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を加えてケン化した。ケン化反応により生じたスラリーから共重合体をろ別し、洗浄、乾燥して、ビニルアルコール系ポリマー (A) の一例としてのオキシアルキレン基含有ビニルアルコールポリマーを得た。このポリマーの重量平均重合度は630、ポリオキシエチレンモノアリルエーテル単位の共重合割合は1.3モル%、ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合は6.6重量%、酢酸ビニル成分のケン化度は94モル%であった。またこのポリマーの4重量%濃度の水溶液の粘度は5.8 cps/20℃であった。

【0023】80℃における連鎖移動定数が 3.0×10^{-4} のイソプロパノール1070g、酢酸ビニルモノマー1000gおよびアゾビスイソプロチロニトリル5gを反応容器に仕込み、温度80℃にて重合反応を開始した。3分経過後から300g/hの割合で9.5時間酢酸ビニルを滴下仕込みしながら重合を行った。系の溶媒ノ

モノマー比は全重合期間を通じてほぼ1.07の一定値に保たれた。最終重合率は78%、ポリ酢酸ビニルの収率（全仕込みモノマー成分に対する生成ポリマーの割合）は61%であった。重合反応物からイソプロパノールを除去した後、メタノール溶液となし、ついで常法によりアルカリケン化した。これにより、ビニルアルコール系ポリマー（B）の一例としてのポリビニルアルコールポリマーを得た。このポリマーの重量平均重合度は330、酢酸ビニル単位のケン化度は50モル%であった。

【0024】上記で得たビニルアルコール系ポリマー（A）（オキシアルキレン基含有ビニルアルコールポリマー）85重量部とビニルアルコール系ポリマー（B）（ポリビニルアルコールオリゴマー）15重量部とをヘンシェルミキサーで予備混合した後、一旦押出機に供給して温度210℃で押出すと共にペレットを40mm径のブロー成形機に供給して下記の条件でブロー成形し、内容量2リットルの丸型ボトルを得た。なおボトルキャップについては別途射出成形機により成形した。

【0025】ブロー成形条件

・成形機

株式会社タハラ製のブロー成形機TPF-403

スクリュウ型：40mm、L/D=24

・シリンダーおよびタイ（ヘッド）の温度条件

C₁ 180℃、C₂ 190℃、C₃ 210℃、D₁ 200℃、

D₂ 200℃

・スクリュウ回転数

30rpm

・モーター負荷

20アンペア

・押出量

9.1kg/hr

・パリゾン下降時間

約10秒

・成形品の容量重量肉厚

容量：200ml、重量：110g、肉厚：約0.7mm

・成形サイクル

型締め 約12秒

エアブロー 約15秒

トータル 約50秒

【0026】実施例1における配合組成をまとめると次のようになる。

ポリマー（A）

重量平均重合度：630

ポリオキシエチレンモノアリアルエーテル単位の共重合割合：1.3モル%

ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合：

6.6重量%

酢酸ビニル成分のケン化度：94モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：5.8cps/20℃

ポリマー（B）

重量平均重合度：330

酢酸ビニル成分のケン化度：50モル%

ポリマー（A）/ポリマー（B）の配合割合：重量比で85/15

【0027】実施例2～6

10 ビニルアルコール系ポリマー（A）およびビニルアルコール系ポリマー（B）、更にはその配合割合を下記のように設定したほかは実施例1を繰り返した。

【0028】実施例2

ポリマー（A）

実施例1と同じ

ポリマー（B）

実施例1と同じ

ポリマー（A）/ポリマー（B）の配合割合：重量比で70/30

【0029】実施例3

20 ポリマー（A）

重量平均重合度：480

ポリオキシエチレンモノアリアルエーテル単位の共重合割合：1.6モル%

ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合：9.6重量%

酢酸ビニル成分のケン化度：96モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：4.3cps/20℃

ポリマー（B）

重量平均重合度：550

30 酢酸ビニル成分のケン化度：45モル%

ポリマー（A）/ポリマー（B）の配合割合：重量比で90/10

【0030】実施例4

ポリマー（A）

重量平均重合度：1700

ポリオキシエチレンモノアリアルエーテル単位の共重合割合：0.6モル%

ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合：5.1重量%

40 酢酸ビニル成分のケン化度：75モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：23.1cps/20℃

ポリマー（B）

重量平均重合度：250

酢酸ビニル成分のケン化度：40モル%

ポリマー（A）/ポリマー（B）の配合割合：重量比で40/60

【0031】実施例5

ポリマー（A）

重量平均重合度：350

50 ポリオキシエチレンモノアリアルエーテル単位の共重合割合

合：2.0モル%

ポリマー全体に占めるオキシアルキレン単位の割合：

9.6重量%

酢酸ビニル成分のケン化度：88モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：6.8cps/20℃

ポリマー (B)

重量平均重合度：1700

酢酸ビニル成分のケン化度：40モル%

ポリマー (A) / ポリマー (B) の配合割合：重量比で

80/20

【0032】実施例6

ポリマー (A)

変性を行わないポリビニルアルコール

重量平均重合度：390

酢酸ビニル成分のケン化度：78モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：3.5cps/20℃

ポリマー (B)

重量平均重合度：910

酢酸ビニル成分のケン化度：40モル%

ポリマー (A) / ポリマー (B) の配合割合：重量比で 20

70/30

【0033】比較例1~4

ビニルアルコール系ポリマー (A) のみを用い、必要に応じて可塑剤を配合したほかは実施例1を繰り返した。

【0034】比較例1

ポリマー (A)

実施例1で用いたポリビニルアルコール

可塑剤

グリセリンを使用

ポリマー (A) / 可塑剤の配合割合：重量比で85/15

比較例2

ポリマー (A)

比較例1と同じ

可塑剤

分子量2000のポリエチレングリコールを使用

ポリマー (A) / 可塑剤の配合割合：重量比で80/20

比較例3

ポリマー (A)

実施例1で用いたポリビニルアルコール

可塑剤

使用せず

【0035】〔試験方法および評価結果〕上記で得たブロー成形ボトルにつき、下記のようにして成形性および物性を評価した。結果を後述の表1、2に示す。

【0036】耐衝撃性

ボトル中に不凍性の機械用潤滑オイル（凝固点：約-20℃）を100%満たし、閉栓後、次の条件下で1週間放置した。

(1) 20℃、50%RH（環境試験室中に放置）

(2) -10℃（冷凍庫中に放置）

これらのオイル入りのボトル（サンプル数は10個）を2メートルの高さから木製の床に落下させ、亀裂の有無を判定した。判定基準は次の通りである。

◎：亀裂の入ったボトル数 2個以下

○：亀裂の入ったボトル数 3~5個

×：亀裂の入ったボトル数 6~9個

××：亀裂の入ったボトル数 10個

10 また-10℃に1ヶ月放置後のボトルにつき、落下テストを同条件下で行い、亀裂の増加個数を求めた。判定基準は次の通りである。

◎：亀裂の入ったボトル数 0~1個

○：亀裂の入ったボトル数 2~3個

×：亀裂の入ったボトル数 4個以上

【0037】衝撃強度低下率

ブロー成形に供する前のペレットを射出成形機に供給し、

熔融温度：200~230℃

射出圧力：1次 1000kg/cm²

2次 800kg/cm²

1サイクル：28秒

の条件で衝撃強度測定用のテストピースを成形し、各物性を測定した。測定条件および低下率の算式は次の通りである。

【0038】測定条件

JIS K 7110（アイゾット衝撃試験方法）

20℃、65%RH

ハンマーの持ち上げ角：150°

30 衝撃強度：3.5m/sec

試験片：2号テストピース（四角柱状）

低下率の算式

低下率(%) = (もとの衝撃強度 - 1ヶ月後の衝撃強度) / もとの衝撃強度

【0039】柔軟性

3cm×15cm×2.5mmの板状成型物を射出成形機により成形し次の条件下で3日間放置した。

(1) 20℃、65%RH（環境試験室中に放置）

(2) -10℃（冷凍庫中に放置）

40 これらの板状成型物の一方を万力等で固定し、他端を下方へ曲げ柔軟性を評価した。判定基準は次の通りである。

◎：θ = 45° で10分間保持しても変化なし

○：θ = 45° に達するまで折れないが10分間保持すると亀裂が入る

△：20° < θ < 45° で折れる

×：θ ≤ 20° で折れる

(θは板上成型物の水平状態から下方への折り曲げ角度を表す)

50 【0040】発煙の有無

原料ペレット作成時にダイスからの発煙の有無を目視により観察した。

* 表面の状態を目視により観察した。

ブリードアウト

【0041】

【表1】

ボトルを20℃、50%RHの条件下で1週間放置し、*

実施例	耐 衝 撃 性			1ヶ月後の 衝撃強度低下率
	20℃	-10℃	-10℃/1ヶ月後	
1	◎	◎	○	5%
2	◎	◎	◎	4%
3	◎	○	◎	5%
4	◎	◎	◎	8%
5	◎	◎	○	6%
6	◎	○	○	8%
比較例				
1	◎	×	×	41%
2	◎	×	×	38%
3	○	×	△	60%

【表2】

※ ※ 【0042】

実施例	柔軟性		成形性	ブリードアウト
	20℃	-10℃	発 煙	
1	◎	○	無	無
2	◎	○	無	無
3	◎	◎	無	無
4	◎	◎	無	無
5	◎	◎	無	無
6	○	○	無	無
比較例				
1	○	△	有	有
2	○	△	多少有	有
3	○	×	無	無

【0043】実施例7～11

ビニルアルコール系ポリマー (A) およびビニルアルコール系オリゴマー (B)、さらにはその配合割合を下記のように設定したほかは実施例1を繰り返した。

【0044】実施例7

ポリマー (A)

重量平均重合度：390

ポリオキシエチレンアクリルアミド単位の共重合割合：

1. 3モル%

酢酸ビニル成分のケン化度：96モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：3.2cps/20℃

ポリマー (B)

重量平均重合度：110

酢酸ビニル成分のケン化度：50モル%

ポリマー (A) / ポリマー (B) の配合割合：重量比で97/3

【0045】実施例8

ポリマー (A)

重量平均重合度：580

ポリオキシプロピレンメタクリルアミド単位の共重合割合：1. 3モル%

30 酢酸ビニル成分のケン化度：90モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：5.2cps/20℃

ポリマー (B)

実施例7と同じ

ポリマー (A) / ポリマー (B) の配合割合：重量比で95/5

【0046】実施例9

ポリマー (A)

重量平均重合度：1100

ポリオキシエチレンビニルエーテル単位の共重合割合：

1. 0モル%

酢酸ビニル成分のケン化度：87モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：9.8cps/20℃

ポリマー (B)

重量平均重合度：120

酢酸ビニル成分のケン化度：35モル%

ポリマー (A) / ポリマー (B) の配合割合：65/35

【0047】実施例10

ポリマー (A)

50 変性を行わないポリビニルアルコール

重量平均重合度：1600

酢酸ビニル成分のケン化度：85モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：14.5cps/20℃

ポリマー (B)

実施例9と同じ

ポリマー (A) / ポリマー (B) の配合割合：重量比で
60/40

【0048】実施例11

ポリマー (A)

変性を行わないポリビニルアルコール

重量平均重合度：1900

*

実施例	耐 衝 撃 性			1ヶ月後の 衝撃強度低下率
	20℃	-10℃	-10℃/1ヶ月後	
7	◎	◎	○	7%
8	◎	○	◎	7%
9	◎	◎	○	8%
10	◎	○	○	6%
11	○	○	○	6%

【0050】

※ ※ 【表4】

実施例	柔軟性		成形性	ブリードアウト
	20℃	-10℃	発 煙	
7	◎	◎	無	無
8	◎	◎	無	無
9	◎	○	無	無
10	◎	○	無	無
11	◎	○	無	無

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、水や多価アルコール等の通常の可塑剤を用いなくても円滑な成形加工が可能である。そして得られたビニルアルコール系樹脂成形物は、低温脆化防止性、柔軟性、衝撃強度がすぐれてお

* 酢酸ビニル成分のケン化度：85モル%

4重量%濃度の水溶液の粘度：17.0cps/20℃

ポリマー (B)

実施例9と同じ

ポリマー (A) / ポリマー (B) の配合割合：重量比で
50/50

【0049】得られたブロー成形ボトルにつき、実施例1の場合と同様にして成形性および物性を評価した。結果を表3、4に示す。

【表3】

★り、しかもこれらの性質の経時安定性もすぐれている。またこの成形物は、親水性を有する上、ビニルアルコール単位に基づく保香性、耐油性、帯電防止性、酸素遮断性、保温性などの性質も保有している。

★

【手続補正書】

【提出日】平成5年11月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】オキシアルキレン基含有ビニルアルコール系ポリマーにおける酢酸ビニル単位のケン化度は70モル%以上、殊に80モル%以上であることが好ましい。なお、共重合成分としてポリオキシアルキレン (メタ) アリルエーテル以外の成分、例えばα-オレフィン (エチレン、プロピレン、長鎖α-オレフィン等)、エチレン性不飽和カルボン酸系モノマー (アクリレート、メタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、ビニルエーテル、アリルスルホン酸ナトリウム等を30モル%以下程度であれば含有していてもよ

い。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】〔ビニルアルコール系ポリマー (B)〕ビニルアルコール系ポリマー (B) としては、ポリビニルアルコール (酢酸ビニルのホモポリマーのケン化物)、共重合変性ポリビニルアルコール (酢酸ビニルと他のモノマー (短鎖α-オレフィン、長鎖α-オレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸またはそのエステル・無水物・塩・ニトリル・アミド、エチレン性不飽和スルホン酸またはその塩、酢酸ビニル以外のビニルエステル、アルキルビニルエーテル、アリルエーテル、メタアリルエーテル、アリルスルホン酸ナトリウム、スチレン系モノ

マー、塩化ビニルなど)との共重合体のケン化物)、後変性ポリビニルアルコール(上記ポリビニルアルコールや共重合変性ポリビニルアルコールをウレタン化、エステル化、エーテル化等したもの)などのうち、重量平均

重合度が30~2000、好ましくは50~600で、かつケン化度は55モル%以下、好ましくは50~3モル%のものが用いられる。